

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(4,000-)

特 許 願 (2)

昭和50年8月18日

特 許 庁 長 官 殿

1. 発明の名称

スズイオン、水銀イオンの除去方法

2. 発明者

住 所 神戸市北区南五葉5丁目9番8号
氏 名 高橋 功 (ほか1名)

3. 特許出願人

住 所 大阪市東区道修町2丁目27番地
名 称 (293) 武田薬品工業株式会社
代 表 者 小西 新兵衛

4. 代 理 人

郵便番号 532
住 所 大阪市淀川区十三木町2丁目17番85号
氏 名 (5844) 弁護士 松 居 祥 二
東京連絡先 (特許法機関) 電話273-3311

明 細 書

1. 発明の名称

水銀イオンの除去方法

2. 特許請求の範囲

鉄塩およびアルカリを用いる廃水から有害金属イオンを除去する方法において、水銀イオンを含む、かつ、金属錯体を形成する物質を含み、しかも銅、錳、亜鉛の全量と水銀との原子比が1未満である廃水に、銅、錳、亜鉛の各金属イオンの少なくとも一つをもつて、金属に換算して水銀に対し1原子比以上となるように調整することを特徴とする水銀イオンの除去方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水銀イオンの除去方法に関する。特に本発明は従来の方法では水銀イオンの除去が困難な、たとえば実験室における非水溶液廃水などの水銀含有廃水からでも水銀イオンを効率よく簡易に除去しうる方法である。

従来から、鉱山廃水、工場廃水、実験室廃水などの水銀イオンを含む水の処理は大きな社会問題

⑪特開昭 52-23862

⑬公開日 昭52.(1977) 2.23

⑭特願昭 50-100364

⑮出願日 昭50.(1975) 8.18

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 6917 4A

7506 46
6462 26
7047 42

⑫日本分類

P1 C91
P1 C3
10 M0
13(9)B91

⑬Int.Cl²

C02C 5/02
C22B 43/00
B01D 21/01

となっており、これらの廃水中から水銀イオンを経済的かつ簡便に除去する方法が切に要望されている。これにつれて最近では水銀イオンの除去規制が一段と強化され、水銀の排水基準は従来の0.02ppmから0.005ppmに厳しく規制されるに至つた(昭和49年9月30日付官報、水質汚濁防止法の排水基準の一部改訂、参照)。

このため、従来の廃水処理方法、たとえば酸化還元法(酸化ソーダなどを使用する処理方法)、イオン交換法(イオン交換樹脂を使用する処理方法)、吸着法(活性炭などの吸着剤を使用する処理方法)などはいずれも適当ではなく、処理水中には0.1~0.2ppm程度の水銀イオンが残留し、これらの方法を組み合わせたとしても0.01ppm程度の水銀イオン残留を避けることができず前記排水基準には到底、適用し得ない。

また、最近、鉄共沈法やフエライト法などの鉄塩およびアルカリを用いて廃水から有害金属イオンを除去する方法が報告され、たとえば特開昭49-83257号、特開昭50-30359号、

117

THIS ARTICLE IS FOR INDIVIDUAL USE ONLY AND MAY NOT BE FURTHER REPRODUCED OR STORED ELECTRONICALLY WITHOUT WRITTEN PERMISSION FROM THE COPYRIGHT HOLDER. UNAUTHORIZED REPRODUCTION MAY RESULT IN FINANCIAL AND OTHER PENALTIES.

特開昭50-76846号などの処理方法が知られている。

特に、三皆目の特開昭50-76846号の方法は本出願人の出願に係るもので、部分酸化した第1鉄塩とアルカリを用いる金属イオン除去方法として創制的なものであると自負していたものである。

しかるに、この方法においても水銀イオンを有効に除去し得ない場合があることが判明し、その原因究明に努力を払った結果、廃水中に金属錯体を形成する物質と、銅、鉛あるいは亜鉛の少なくとも一つが含まれ、しかもこれら金属の全量と水銀との原子比が1未満であるとき、水銀イオンの除去がきわめて困難で、どうしても処理水中に0.01ppm程度の水銀イオンが残留し、前記排水基準に達し得ないこと、しかもこのことは、単に特開昭50-76846号の方法にとどまらず、鉄塩およびアルカリを用いる金属イオン除去方法において共通した事項であることが明らかとなった。

かたされた。また、銅、鉛、亜鉛の全量と水銀との原子比が1未満であるとは、廃水中に銅、鉛、亜鉛の各金属イオンを全く含まないか、これら金属イオンの一つ以上を、その全量が、金属に換算して水銀に対し1原子比よりも少ない割合で含むことをいう。

このような廃水としては、たとえば工場廃水、実験室廃水、鉱山廃水などがあるが、特に非水溶性廃水はその典型的なものである。

本発明は既に述べたように鉄塩およびアルカリを用いる、廃水から有害金属イオンを除去する方法に適用される。

たとえば、(1) 第1鉄塩とアルカリを用いる方法（特開昭49-83257号公報、参照）や(2) 酸化剤と第1鉄塩とアルカリを用いる方法（特開昭50-30359号公報、参照）や(3) 部分酸化した第1鉄塩とアルカリを用いる方法（特開昭50-76846号公報、参照）で、既に述べた特定の条件を備えた廃水から水銀イオンを除去する場合に適用される。

本発明者らは、かかる事情に鑑み、種々研究の結果、本発明を完成するに至つたのである。

すなわち、本発明は、鉄塩およびアルカリを用いる廃水から有害金属イオンを除去する方法において、水銀イオンを含有し、かつ、金属錯体を形成する物質を含み、しかも銅、鉛、亜鉛の全量と水銀との原子比が1未満である廃水に、銅、鉛、亜鉛の各金属イオンの少なくとも一つをもつて、金属に換算して水銀に対し1原子比以上となるように調整することを特徴とする水銀イオンの除去方法である。

次に、本発明の処理対象とする廃水につきさらに説明すると、廃水中に含まれる金属錯体を形成する物質としては、たとえばクエン酸、グルコン酸、グルタミン酸、エチレンジアミン四酢酸などの有機物質や高分子リン酸塩などの無機物質が挙げられる。

そして、これらの金属錯体を形成する物質は、1ppmをないし数ppm程度含まれる場合でも水銀イオンの除去はきわめて困難であることが明らか

これをさらに詳しく説明すると、(1)の方法は廃水に、廃水中の有害金属イオンの総モル数の2～100倍の第1鉄イオンを加え、次に廃水中の金属根に対し約1当量のアルカリを加えて第1鉄塩化合物を沈殿させ、次いで酸化性ガスを吹き込んで第1鉄塩化合物を酸化して最終的にマグネサイトまたはオキシ水酸化鉄あるいはこれらの混合物の形で沈殿させて金属イオンを除去する方法であり、(2)の方法は、廃水を40以上に調整したのち、過剰の酸化剤を加え、次いで未反応の酸化剤の当量以上の第1鉄塩を加えて第1鉄イオンと第2鉄イオンを共存させ、この溶液のpHを7～12に調整して金属イオンを沈殿させ、これを除去する方法であり、(3)の方法は、廃水を部分酸化した第1鉄塩溶液を加えたのち、アルカリを加えて水をアルカリ性として金属イオンを沈殿させる方法である。

これらの方法において、廃水に予め銅、鉛、亜鉛の各金属イオンの少なくとも一つを加えて金属に換算して水銀に対し1原子比以上となるように

調整し、しかるのちこれらの方法のいずれかを適用してもよいし、鉄塩を加える際あるいは加えたのちにこの調整をしてもよい。しかしながら、アルカリ添加後にこの調整処理を行なうのは好ましくない。

なお、前記各金属と水銀との原子比が1に相当する量は、たとえば水銀イオンが100ppmである場合、銅イオンは31.7ppm、鉛イオンは59.2ppm、亜鉛イオンは32.7ppmである。また、不発明の対称となる廃水中には上記の金属以外の有害金属や金属錯体を形成しない有機物がさらに含まれていてもよいことはいふまでもない。

廃水に銅、鉛、亜鉛の各金属イオンの少なくとも一つを加えるに際しては、これら金属のたとえば塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩を使用すればよい。そして、その添加量は、水銀に対し、銅、鉛、亜鉛の全量が1原子比以上となるようになる値である。たとえば、水銀イオンが、100ppmの場合、一般に50~1000ppm程度、好

ましくは100~500ppm程度でよい。

なお、本発明は、に部分酸化した第1鉄塩とアルカリを用いる前記3の方法に適用した場合に、すぐれた効果を奏しうるので、以下、この方法に適用する場合について詳細に説明する。部分酸化した第1鉄塩はその母液として用いられ、これはたとえば硫酸第1鉄、塩酸第1鉄、硝酸第1鉄などの第1鉄塩を $Fe^{3+}/Fe^{2+} + Fe^{3+}$ の割合が約30~70%含有する水溶液である。かかる母液は、たとえば予め第1鉄塩の水溶液をつくり、これにたとえば次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素などの酸化剤を適量添加して室温で15分以上攪拌するか、あるいは空気、酸素ガスなどの酸化性のガスを常温ないし60℃で60分間以上吹き込むことにより容易に得られる。あるいは適量の第1鉄塩と第2鉄塩とを前記の割合となるように混合したものでもよい。かかる母液の濃度は廃水中に含有される水銀イオンの濃度や廃水の処理量などにより適宜変えられるが、好ましくは約1000~20000ppmである。そして、その

添加割合は、全鉄量が廃水中に含有される金属イオンに対して原子比が2以上であれば如何なる量でもよい。

次に、アルカリとしては、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが用いられ、アルカリ添加により廃水のpHを約8~11に保持することが好ましい。その時の攪拌時間は約1時間で充分であり、その保持温度は常温~60℃である。

かくして水銀イオンは沈殿してくるので、これを分離除去する。もちろん、この際、銅、鉛、亜鉛などの金属も同時に沈殿するので、これも除去しう。

なお、水銀イオンを沈殿させるに際し、高分子凝集剤を添加してより大きな沈殿粒子の生成を助長することができる。

そして、この高分子凝集剤による沈殿生成助長効果は、鉄塩とアルカリを用いる有害金属イオン除去方法のすべてについてもいえることで、高分子凝集剤はいずれの場合もアルカリ添加後に使用するのがよい。

高分子凝集剤の添加操作は常温付近でおこなわれ、必要に応じて攪拌をおこなう。高分子凝集剤としては、たとえばポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリルアミドの部分加水分解物塩（たとえば、ナトリウム塩、カリウム塩など）、マレイン酸共重合物の塩などのアニオン系や、また、ポリビニルピリジン塩酸塩、ビニルピリジン共重合物の塩、ポリアクリルアミドの部分加水分解物などのカチオン性錯体、また、たとえばジアリルメチルアンモニウムクロリド系のポリマー、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコールなどのノニオン系ポリマーが挙げられる。

これらのうち、特にアニオン系が好ましい。また、その添加量は約1~100ppm、好ましくは約10~50ppmであつて、生成した沈殿粒子は、通常の固液分離装置により容易に分離でき、たとえばセツクナーを経て清澄液とすれば、得られた処理水は一般の河川に放流可能なまでに浄化されている。そして、分離されたスラッジ汚泥

）はきわめて安定であり、しかも水に対する溶解度は小さく、そのうえ脱水性もよいので、このスラッジを埋め立てに利用した場合、降雨やその他の原因で再溶解するおそれがない。上記のように本発明の方法は水銀イオンの除去効果が高く、しかも分離されたスラッジは埋め立てなどに利用できるので産業上きわめて有用な方法である。

次に実施例を示す。

実施例 1

水銀イオン170ppm、クエン酸3ppm、その他金属錯体を形成しない有機物を含む非水溶媒水200mlに硫酸銅結晶（銅イオンとして500ppm）を溶解し、さらに硫酸第1鉄と硫酸第2鉄の結晶を溶解して調整した、Feとして10W/V%を含み、かつ、 $Fe^{3+}/Fe^{2+} + Fe^{3+} = 67\%$ の溶液25mlを添加する。この溶液に、攪拌しながら20W%のNaOH水溶液を加えてpHを10に調整したのち、20℃で60分間、攪拌した。

さらに、ポリアクリルアミド（分子重約800

万〜800万）500ppmを加え均一に攪拌したのち減圧ろ過した。ろれた上澄液を原子吸光度法で測定した結果は、次表の通りで本発明のすぐれた除去効果が認められた。

なお、対照方法は、銅イオンを全く加えることなく、他の操作は前記と同様に行つたものである。使用した廃水は銅、鉛、亜鉛の各金属イオンを全く含んでいないものである。

第 1 表

試料の種類	金属イオンの添加	処 理 水
本発明方法	Cu ²⁺ イオン 500ppm	Hg = 0.0031ppm Cu < 0.05ppm
対照方法	なし	Hg = 0.018ppm

また、鉄塩溶液として、予め硫酸第1鉄・7水塩12.5gを5W%硫酸水溶液50mlに溶かし、10多次面塩素酸ナトリウム11mlを滴下し室温で15分間攪拌して調整した溶液（ $Fe^{3+}/Fe^{2+} + Fe^{3+} = 67\%$ ）を使用し、他は前記と同様に行つた場合も前記、同様の結果が得られた。

実施例 2

水銀イオン200ppm、クエン酸6ppm、その他金属錯体を形成しない有機物を含む実廃水100mlに塩化第1錫結晶（錫イオンとして300ppm）を溶解し、さらに硫酸第1鉄と硫酸第2鉄の結晶を溶解して調整した、Feとして10W/V%を含み、かつ、 $Fe^{3+}/Fe^{2+} + Fe^{3+} = 60\%$ の溶液12.5mlを添加し、この溶液に、攪拌しながら10W%のNaOH水溶液を加えてpHを11に調整したのち、10〜15℃で60分間攪拌した。

さらに、ポリアクリル酸ナトリウム（分子重約3万〜4万）25ppmを加え、均一に攪拌したのち遠心沈降（3000r.p.m., 10分間）で処理した。得られた上澄液を原子吸光度法で測定した結果は次表に示すとおりで、本発明のすぐれた除去効果が認められた。

なお、対照方法は、錫イオンの代りに、①塩化マグネシウム（マグネシウムイオンとして300ppm）、②硝酸鉛（鉛イオンとして300ppm）

③、または④塩化マンガン（マンガンイオンとして300ppm）を加えるか、または、④このような金属イオンを加えないで、他は前記と同様に行つたものである。

使用した廃水は銅、鉛、亜鉛の各金属イオンを全く含んでいないものである。

第 2 表

試料の種類	金属イオンの添加	処 理 水
1 本発明方法	Sn ²⁺ イオン 300ppm	Hg = 0.0010ppm Sn < 7ppm
2 対照方法①	Mg ²⁺ イオン 300ppm	Hg = 0.23ppm Mg < 0.2ppm
3 " ②	Pb ²⁺ イオン 300ppm	Hg = 0.11ppm Pb < 0.33ppm
4 " ③	Mn ²⁺ イオン 300ppm	Hg = 0.050ppm Mn < 0.045ppm
5 " ④	なし	Hg = 0.020ppm

実施例 3

水銀イオン1ppm、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩1ppm、その他金属錯体を形成しない有機物を含む実廃水200mlに、硫酸亜

第 5 表

試料の種類	金属イオンの添加	処 理 水
本発明方法	Zn ²⁺ イオン 200ppm	Hg = 0.0039ppm Zn < 0.03ppm
対照方法	な し	Hg = 0.014ppm

鉛結晶(亜鉛イオンとして200ppm)を加え、さらに硫酸第1鉄と硫酸第2鉄の結晶を溶解して調製した70として10W/V%を含み、かつ、 $Fe^{2+}/Fe^{3+} + Fe^{2+} = 67$ 名の溶液10mlを添加し、この溶液に、攪拌しながら10W%のKOH水溶液を加えてpHを9.5に調整したのち、35℃で30分間攪拌した。

さらに、ポリエチレンオキサイド(分子量約100万~200万)30ppmを加え均一に攪拌したのち、1時間静置し上澄液を分離した。この上澄液を原子吸光度法で測定した結果は次表に示すとおりで、本発明のすぐれた除去効果が認められた。

なお、対照方法は、亜鉛イオンを加えることなく、他は前記と同様に行なつたものである。

使用した廃水は、銅、鉛、亜鉛の各金属イオンを全く含んでいないものである。

代理人 弁護士 松 岡 祥 二

5. 添付書類の目録

- | | |
|-----------|-------|
| (1) 明 細 書 | 1通 |
| (2) 委 任 状 | 1通 |
| (3) 特 許 願 | 願本 1通 |

6. 前記以外の発明者

フリガナ 田中 義彦
住 所 神戸市北区第五楽2丁目4番地
フリガナ 田中 義彦
氏 名 田 中 義 彦